

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開平8-24572

(43)公開日 平成8年(1996)1月30日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/70				
53/04	F			
53/34	Z A B			
			B 0 1 D 53/ 34	1 3 4 E
				Z A B
		審査請求	未請求	請求項の数 7
				O L (全 5 頁)
				最終頁に続く

(21)出願番号	特願平6-165536	(71)出願人	000005452 日立プラント建設株式会社 東京都千代田区内神田1丁目1番14号
(22)出願日	平成6年(1994)7月18日	(71)出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
		(72)発明者	田中 明雄 東京都千代田区内神田1丁目1番14号 日立プラント建設株式会社内
		(72)発明者	佐藤 等 東京都千代田区内神田1丁目1番14号 日立プラント建設株式会社内
		(74)代理人	弁理士 松浦 憲三

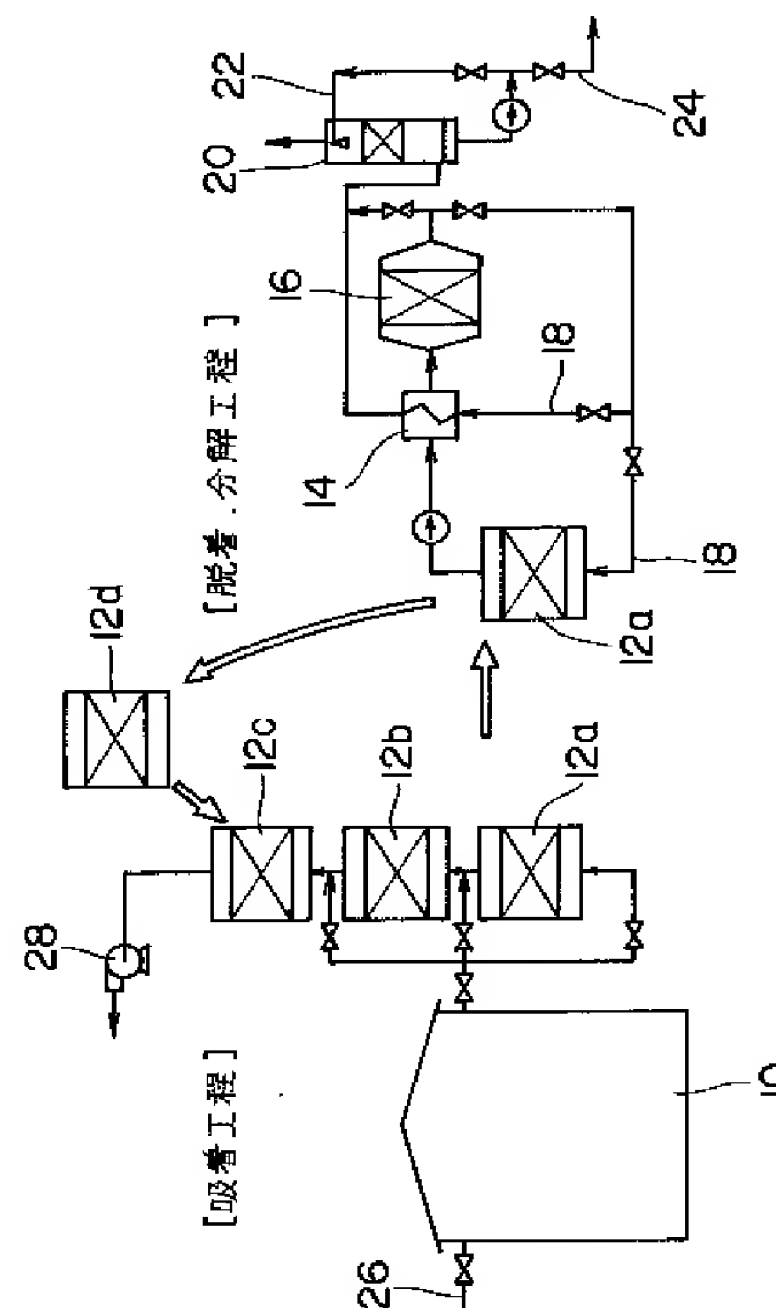
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 臭化メチル含有排ガスの処理方法

(57) 【要約】

【目的】 低コスト、高効率で臭化メチルガスを除去、分解し無害化できる臭化メチル含有排ガスの処理方法を提供すること。

【構成】 燻蒸倉庫10から臭化メチル含有排ガスを活性炭塔12a～12cに供給し、ここで排ガス中の臭化メチルを活性炭に吸着させる。臭化メチルを吸着した活性炭12aは加熱され、活性炭に吸着された臭化メチルは活性炭から脱着する。このときの加熱源として触媒塔16の燃焼排ガスの熱を利用する。脱着した臭化メチルは、熱交換器14で触媒塔16の燃焼排ガスの熱により加熱された後、触媒塔16に供給され、ここで燃焼分解されて臭化水素を生じる。この臭化水素を含む分解ガスは、吸収塔20で水酸化ナトリウム溶液に吸収され、無害な臭化ナトリウムとなる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 臭化メチルを含有する排ガスを活性炭層に導入して排ガス中の臭化メチルを活性炭に吸着除去させる吸着工程と、臭化メチルを吸着した活性炭を加熱して吸着された臭化メチルを脱着する脱着工程と、前記脱着工程で活性炭より脱着された臭化メチルを燃焼触媒に接触させ、燃焼分解する燃焼分解工程と、臭化メチルの燃焼分解により生じる臭化水素をアルカリ溶液で吸収する吸収工程と、を有することを特徴とする臭化メチル含有排ガスの処理方法。

【請求項2】 前記排ガスが燻蒸用臭化メチル含有排ガスであることを特徴とする請求項1の臭化メチル含有排ガスの処理方法。

【請求項3】 前記脱着工程に必要な熱源を前記燃焼分解工程で生じる燃焼熱を利用することを特徴とする請求項1の臭化メチル含有排ガスの処理方法。

【請求項4】 前記燃焼分解工程に供給される臭化メチルを前記燃焼分解工程で生じる燃焼熱により予熱することを特徴とする請求項1の臭化メチル含有排ガスの処理方法。

【請求項5】 前記吸着除去工程における活性炭層が多段層からなり、飽和吸着量に最初に達する排ガス入口部分の活性炭層を取り出し、排ガス出口部分には順次活性炭層を追加可能なように構成したことを特徴とする請求項1の臭化メチル含有排ガスの処理方法。

【請求項6】 前記脱着工程は、前記飽和吸着量に達した活性炭を60～250℃の範囲で加熱し、順次高温に移行するようにしたことを特徴とする請求項1の臭化メチル含有排ガスの処理方法。

【請求項7】 前記燃焼分解工程は、脱着した臭化メチルを250℃以上の温度でハロゲン化物に耐被毒性のある燃焼酸化触媒に接触させることを特徴とする請求項1の臭化メチル含有排ガスの処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は臭化メチル含有排ガスの処理方法に係り、特に燻蒸倉庫等の設備からの臭化メチル含有排ガスから臭化メチルを除去、分解、無害化する処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】燻蒸を行う倉庫では、図6に示すように、臭化メチルボンベ60から圧縮臭化メチルを気化装置62で気化させた後、燻蒸倉庫64に供給して、倉庫内の食品類等を燻蒸している。従来、燻蒸倉庫64内のガスを排出する場合、希釈空気66を強制的に燻蒸倉庫64内に混入して倉庫内の臭化メチルガスを希釈し、排ガス68中の臭化メチル濃度を下げた後、ファン70を介して大気中に放出している。

【0003】しかし、この方法では大気中に放出される臭化メチル総量を低減したことにはならず、公害防止

上、十分な方法とはいえない。また、臭化メチルはフロンと同様にオゾン層の破壊物質の一因とされ、大気への放出量を低減する技術の開発が強く望まれている。排ガス中の臭化メチルを除去する方法としては活性炭吸着法、燃焼酸化分解法が考えられる。しかし、活性炭吸着法にあっては、活性炭に臭化メチルを吸着することによって排ガス中の臭化メチルを除去し、排ガス濃度を低減することが可能であるが、臭化メチルそのものを無害な形に変換することにはならず、最終的な解決策とはならない。

【0004】一方、燃焼酸化分解法にあっては、特公昭55-50458号にあるように臭化メチル含有排ガスを600℃～900℃に加熱し、完全酸化分解するもので、99%以上の分解率を示し、大気への放出量を低減するのに十分な方法と考えられる。しかし、この燃焼酸化分解法にあっては運転に係る経済性に問題を残している。

【0005】すなわち、燻蒸倉庫からの臭化メチル含有排ガス濃度は図7に示すように、排気当初は燻蒸操作時の濃度約10000ppmであるが、希釈排気終了直前には、倉庫内への入室が可能となる15ppmまで低下しており、ほとんど空気そのものを加熱することとなり、多量の灯油、プロパンガス等の燃料を使用していることから、ランニングコスト面からは経済的な方法とはいえない。

【0006】さらに、高効率での臭化メチル分解率を達成するためには高温での燃焼分解を必要とすることから、サーマルNO<sub>x</sub>による二次公害の原因ともなり、低温での分解技術の開発が望まれている。このため、臭化メチルを含有する排ガスを触媒上で300℃程度の低温で燃焼分解する方法が特公昭54-22792号や特開平5-23598号に提案されている。

【0007】これらはサーマルNO<sub>x</sub>低減や低温での燃焼分解から使用する燃料を低減できるが、前述のように希釈排気するため、反応温度を維持するため助燃を必要とし、維持管理も複雑となる。さらに希釈排気量は倉庫体積の10倍以上を必要とするため、設備規模が大きくイニシャルコストが高いものとなる。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記従来技術の欠点を解消し、低コスト、高効率で臭化メチルガスを除去、分解し、無害化できる臭化メチル含有排ガスの処理方法を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は臭化メチルを活性炭に吸着除去した後、該活性炭から臭化メチルを脱着し、その後脱着した臭化メチルを燃焼触媒により燃焼分解し、分解後のガスをアルカリ溶液で吸収するようにしたものである。

## 【0010】

【作用】燻蒸倉庫等の設備からの臭化メチル含有排ガスは、活性炭層で活性炭に吸着される。臭化メチルを吸着した活性炭は加熱され、臭化メチルは活性炭から脱着する。脱着した臭化メチルは燃焼触媒により燃焼分解され、臭化水素を含む分解ガスとなる。この分解ガスに水酸化ナトリウム等のアルカリ溶液に吸収させると、臭化ナトリウム等の無害な成分となる。

#### 【0011】

【実施例】図1は本発明の臭化メチル含有排ガスの処理方法の一実施例を示す系統図である。この系統において、大略、吸着工程では、燻蒸倉庫10内の臭化メチル含有排ガスの臭化メチルを活性炭塔12で吸着し、活性炭に吸着された臭化メチルは脱着・分解工程で活性炭から脱着された後、触媒塔16で燃焼分解され、次いで燃焼分解によって生じた臭化水素は吸収塔20でアルカリ溶液に吸収される。

【0012】臭化メチルを含有した燻蒸倉庫10内の排ガスは希釈空気26により希釈されながら、多段に設けた活性炭塔12に通気し、臭化メチルを活性炭に捕捉する。このとき、活性炭塔12に入る臭化メチル濃度は図2に示したように、対数で直線的に減少するため、その吸着量は多段に設けた活性炭層ごとに大幅に異なり、前段の活性炭塔12aほど多く、後段の活性炭塔12cほど少なくなる。

【0013】図2に示すように臭化メチル濃度が1000ppmで最前段活性炭塔12aに約30% (0.3g-臭化メチル/g-活性炭) 吸着捕捉され、臭化メチル濃度1000ppmでは中段の活性炭塔12bに約15%吸着捕捉され、臭化メチル濃度100ppmでは後段の活性炭塔12cに約7%吸着補足される。また、前段の活性炭塔12aが高濃度で飽和吸着量に達した後は、臭化メチルの濃度が低下すると臭化メチルの捕捉効果はなく、むしろ、臭化メチルは活性炭塔12aの活性炭から脱着し後段の活性炭塔12b、12cに流出する可能性がある。このことから、多段の活性炭塔への通気は、順次後段の活性炭塔12b、活性炭塔12cに通気し、活性炭を効率よく使用することが望ましい。

【0014】次に燻蒸倉庫10内の臭化メチルを多量に捕捉した活性炭塔12aは脱着・分解工程に送られ臭化メチルを分解無害化する。なお、活性炭塔には脱着済みの活性炭塔12dを補充する。脱着・分解工程では、活性炭塔12aを加熱し、吸着捕捉した臭化メチルを脱着し、高濃度状態で臭化メチルを排出する。このとき、高温ほど、脱着される臭化メチルは高濃度となる。具体的には図3に示すように、200℃では高濃度で急激に脱着し、100℃では1/2以下の濃度で緩慢に脱着する。従って、脱着工程においては、加熱温度としては、約60～259℃程度が望ましい。

【0015】次に、この高濃度の臭化メチルを熱交換器14において触媒塔16における燃焼熱と熱交換して予

熱した後、触媒塔16に送気し触媒上で燃焼分解する。この場合、臭化メチル濃度が高濃度であれば、具体的には8000ppm～10000ppmであれば灯油等補助燃料を使用することなく、また、臭化メチルの燃焼にともなう発熱も触媒を熱劣化させることがない。このことから、活性炭塔12aの加熱脱着にあつては、加熱温度を燃焼排ガス18の風量等によって制御することで燃焼分解されたガス中の組成を均一濃度にすることが可能である。

10 【0016】図4は脱着した臭化メチル濃度、加熱温度及び活性炭内の臭化メチルの残存率の経時変化を示したものであり、加熱温度を順次高温側に移行することによって均一高濃度の臭化メチルガスを脱着でき、触媒塔16で自燃することができる。触媒塔16においてはハロゲン化物に耐被毒性を有する酸化触媒で燃焼分解することが望ましく、これらの触媒の場合、低温でかつ大風量の排ガスを処理可能で、さらに触媒の長寿命を図ることができる。

20 【0017】触媒としてはアルミナ、チタニア、ジルコニア、マンガ、銅、ニッケル、コバルト、白金、パラジウムを担持したものを使用できる。図5はこのうちの1種を用いて臭化メチルを分解した時の結果である。250℃で60%、300℃ではほぼ100%の分解率を示した。従って、触媒塔16においては、250℃以上で運転することが望ましい。

【0018】ここで、触媒塔16において、臭化メチルはほぼ完全に分解し、臭化水素、炭酸ガス及び水蒸気となる。すなわち、



30 この燃焼排ガス18は熱交換器14において、臭化メチルガスと熱交換させる。触媒塔16からの燃焼分解ガス(臭化水素を含む)は、図1には省略した冷却器において冷却し、50℃以下に冷却した後、吸収塔20で水酸化ナトリウム溶液22に吸収され、無害の臭化ナトリウム(NaBr)となり、配管24により取り出される。

【0019】この場合、分解ガスの温度が高すぎると吸収効率の低下や吸収液の蒸発量が多くなり、配管の目詰まり等をまねく原因となる。吸収された後のガスは、ファン等で大気に放出されるが、この場合の臭化水素はほぼ100%吸収できる。吸収操作後のアルカリ溶液は塩酸(HCl)等で中和して排出可能である。なお、前記実施例においては燻蒸倉庫内の臭化メチル排ガスを全て活性炭塔に通気するようにしたが、当初は10000ppmと高濃度であり、そのまま触媒燃焼するようにしても良い。これにより、活性炭の脱着工程の省力化・省エネ化が図れる効果がある。

50 【0020】また、上記した実施例においては、特に燻蒸用臭化メチル含有排ガスの処理方法について説明したが、本発明にこれらの排ガスに限定されるものでなく、臭化メチルを使用する設備等において排ガス中の臭化メ

5

チルが高濃度から低濃度に変化する臭化メチル含有排ガスに対しても適用可能である。

【0021】

【発明の効果】本発明によれば、高濃度から低濃度におよぶ燻蒸倉庫等の設備からの臭化メチル含有排ガスを低コスト、かつ高効率で除去、分解、無害化できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の臭化メチル含有排ガスの処理方法の一実施例を示す系統図である。

【図2】臭化メチル濃度と活性炭による吸着量との関係図である。

【図3】脱着工程における経過時間と各加熱温度における臭化メチル濃度との関係図である。

【図4】臭化メチルの加熱温度と脱着濃度の関係図である。

6

【図5】触媒による臭化メチルの分解率と反応温度の関係図である。

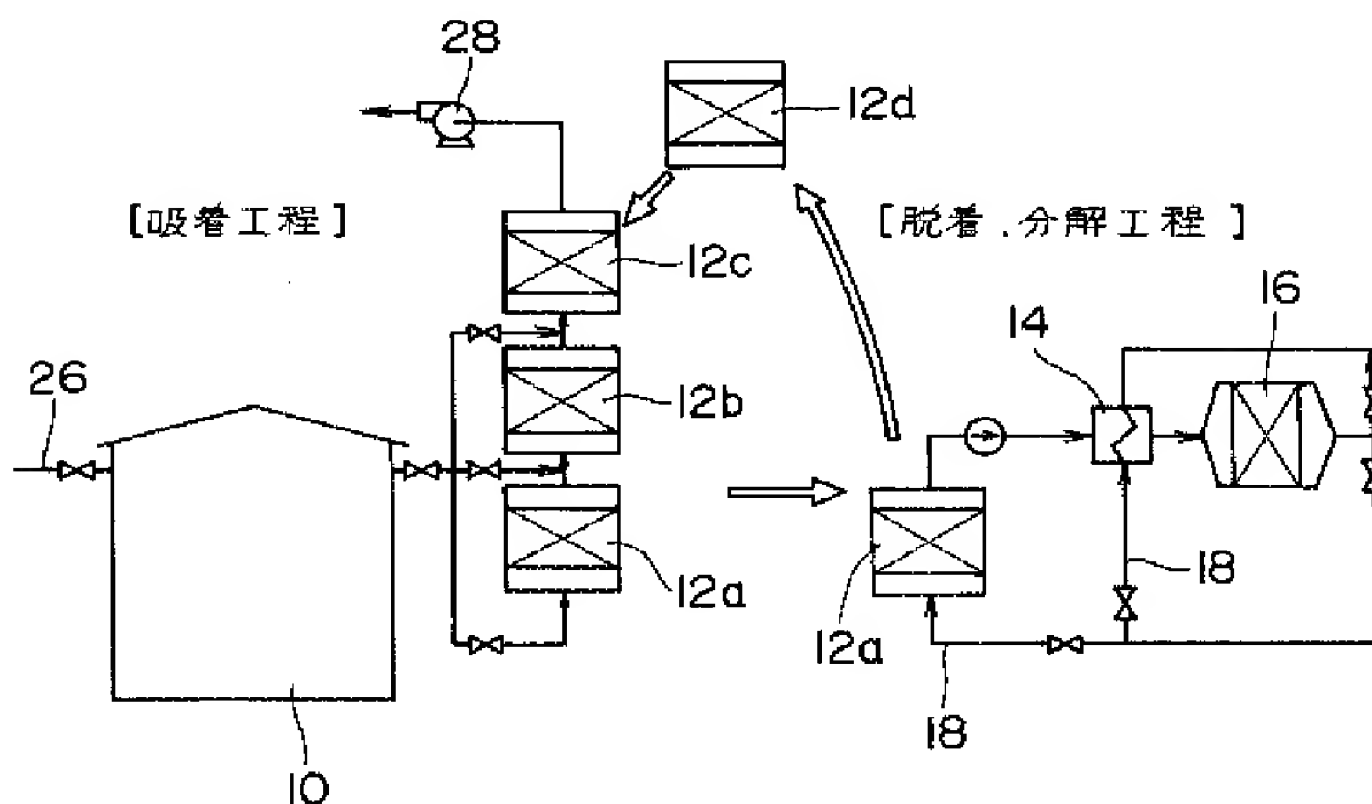
【図6】従来の臭化メチル含有排ガスの処理方法を示すための系統図である。

【図7】臭化メチル倉庫内濃度経時変化と臭化メチル濃度との関係図である。

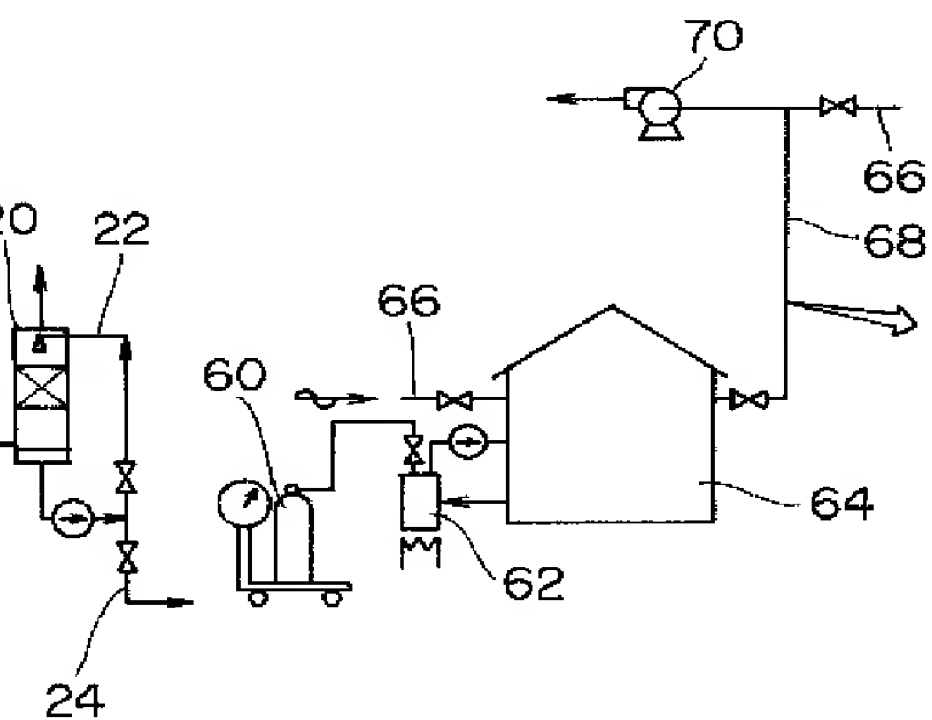
【符号の説明】

- 10 燻蒸倉庫
- 12a～12d 活性炭塔
- 14 熱交換器
- 16 触媒塔
- 18 燃焼排ガス
- 20 吸収塔
- 22 水酸化ナトリウム溶液

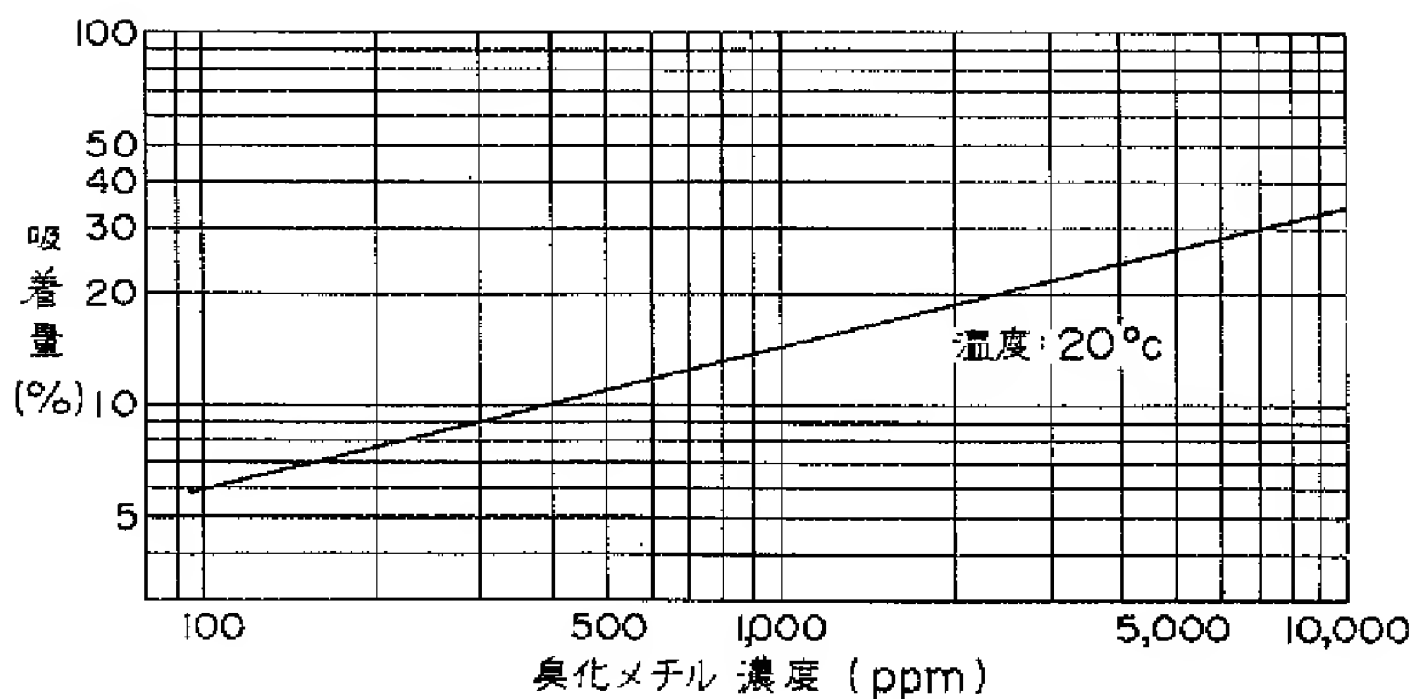
【図1】



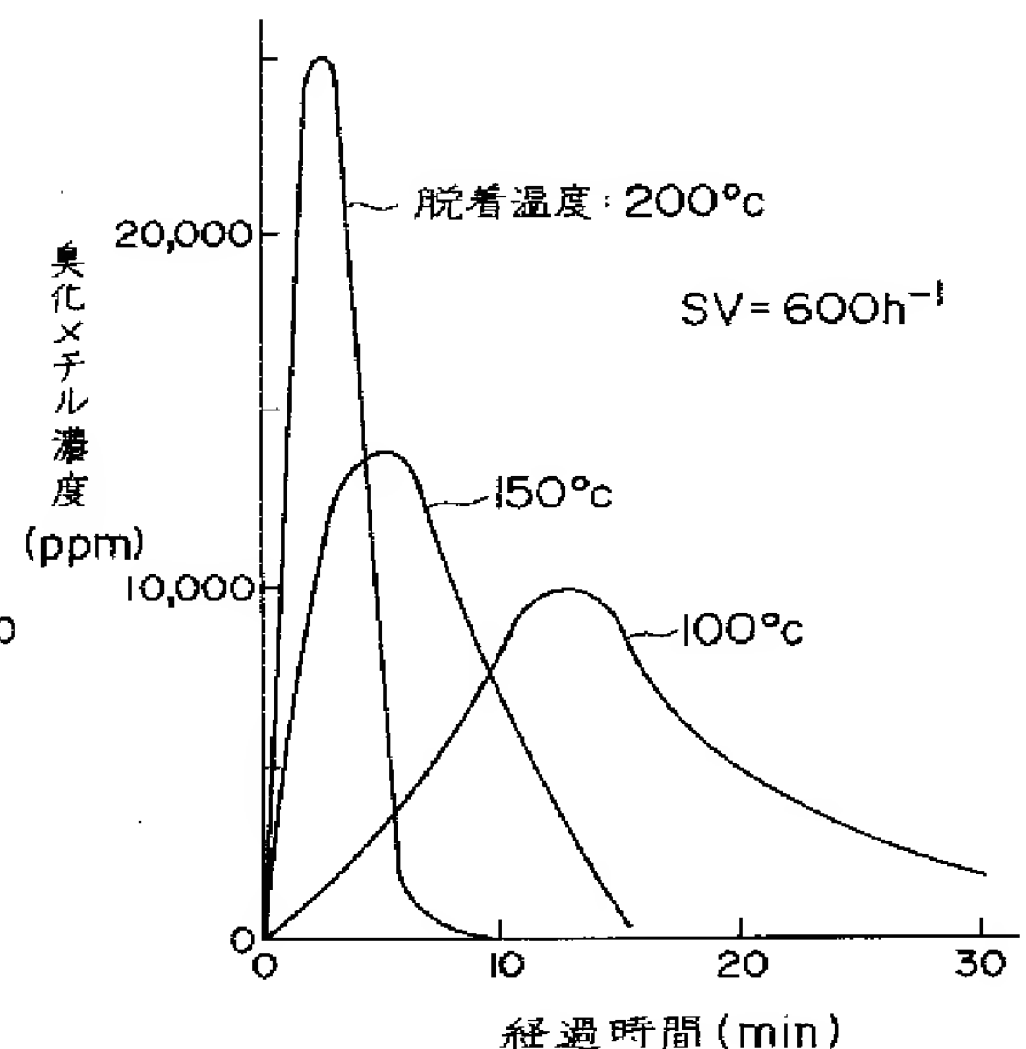
【図6】



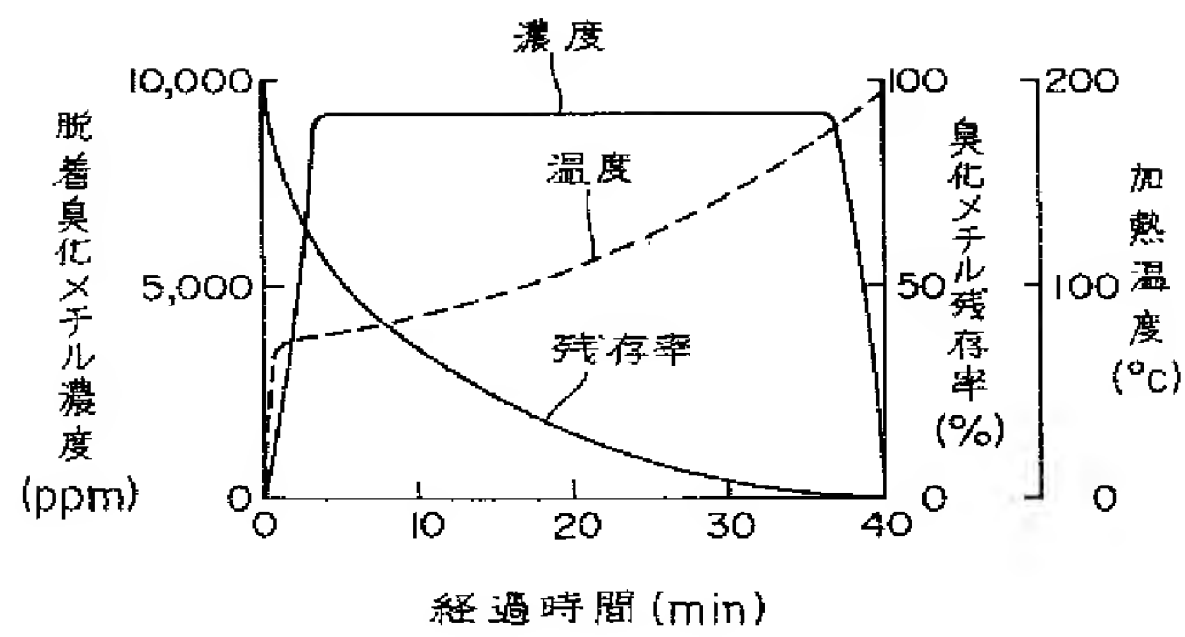
【図2】



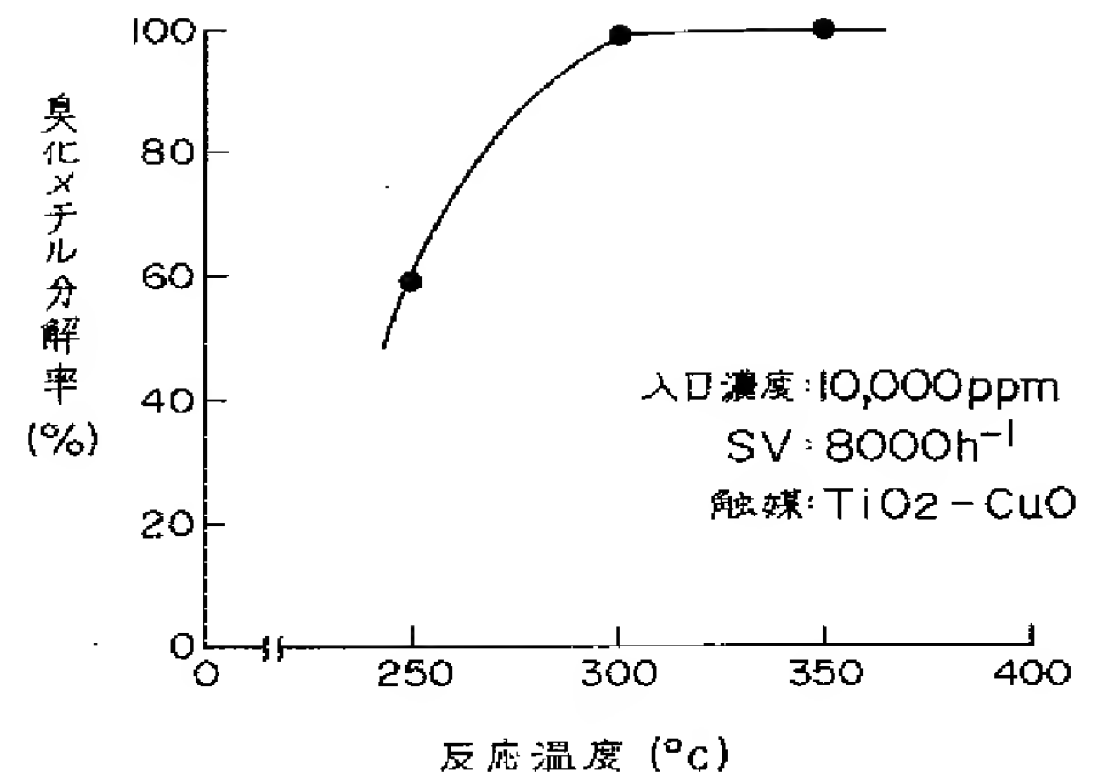
【図3】



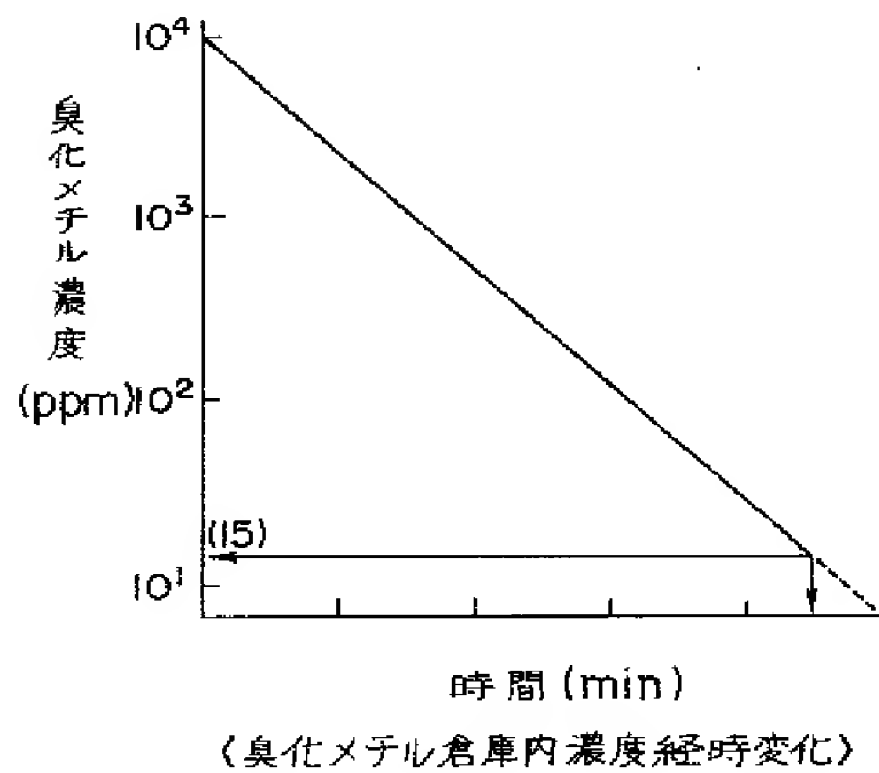
【図4】



【図5】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

B 0 1 D 53/68

53/77

53/86

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 0 1 D 53/34

53/36

1 3 4 D

G

(72)発明者 渡辺 光夫

東京都千代田区内神田1丁目1番14号 日  
立プラント建設株式会社内

(72)発明者 川越 博

茨城県日立市大みか町7丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

**PAT-NO:** JP408024572A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 08024572 A  
**TITLE:** TREATMENT OF METHYL BROMIDE-CONTAINING WASTE GAS  
**PUBN-DATE:** January 30, 1996

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
TANAKA, AKIO	
SATO, HITOSHI	
WATANABE, MITSUO	
KAWAGOE, HIROSHI	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
HITACHI PLANT ENG & CONSTR CO LTD	N/A
HITACHI LTD	N/A

**APPL-NO:** JP06165536  
**APPL-DATE:** July 18, 1994

**INT-CL (IPC):** B01D053/70 , B01D053/04 ,  
B01D053/34 , B01D053/68 ,  
B01D053/77 , B01D053/86

**ABSTRACT:**

**PURPOSE:** To provide a treating method of a methyl bromide-containing waste gas capable of

removing, decomposing and making gaseous methyl bromide harmless at low cost efficiently.

CONSTITUTION: The methyl bromide-containing waste gas is supplied from a fumigating storehouse 10 to activated carbon towers 12a-12c and methyl bromide in the waste gas is adsorbed on the activated carbon. The methyl bromide-adsorbed activated carbon 12a is heated and the methyl bromide adsorbed on the activated carbon is desorbed from the activated carbon. The heat of the combustion waste gas of a catalyst tower 16 is used as a heat source at this time. The desorbed methyl bromide is heated by the heat of the combustion waste gas of the catalyst tower 16 with a heat exchanger, then supplied to the catalyst tower 16 and subjected to combustion decomposition there to produce hydrogen bromide. This decomposed gas containing the hydrogen bromide is absorbed in a sodium hydroxide soln. at an absorption tower 20 to produce harmless sodium bromide.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO